

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Akihiro KOTSUGAI, et al.

GAU: 2852

SERIAL NO: 10/726,669

FILED: December 4, 2003

FOR: CARRIER AND DEVELOPER FOR DEVELOPING LATENT ELECTROSTATIC IMAGES

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-354970	December 6, 2002
Japan	2003-068081	March 13, 2003
Japan	2003-082136	March 25, 2003
Japan	2003-123676	April 28, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith .
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013
J. Derek Mason

Registration No. 35,270

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

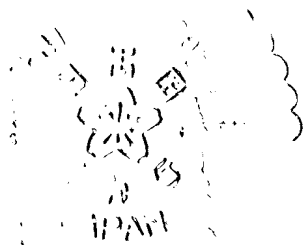
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 4 9 7 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 4 9 7 0]

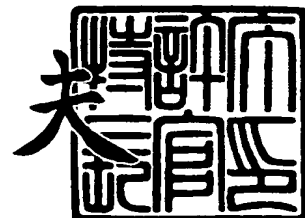
出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):



2 0 0 3 年 8 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 4 3 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 0206153

【提出日】 平成14年12月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/00

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリア

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 小番 昭宏

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 山口 公利

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 田中 元治

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 今橋 直樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 高橋 宏明

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】**【識別番号】** 100105681**【弁理士】****【氏名又は名称】** 武井 秀彦**【手数料の表示】****【納付方法】** 予納**【予納台帳番号】** 039653**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9808993**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリア

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性を有する微粉体表面に皮膜を有する形態を有し、該皮膜がN-アルコキシアルキル化ポリアミドと、少なくともシラノール基およびまたはシラノール誘導体を有するシリコンを含む1種類以上の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂の混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項 2】 前記用いるポリアミドが、メトキシ化率20%~70%のN-メトキシメチル化ポリアミドであることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 3】 前記皮膜が、触媒として沸点が100℃以上である固体有機酸を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 4】 前記皮膜中にメチロールメラミンを有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 5】 前記皮膜中にメチロールベンゾグアナミンを有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 6】 フェノール樹脂による架橋成分を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 7】 印加電界50V/mmにおけるLogRが1.4以上であり、250V/mmにおける抵抗値がLogR1.6以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 8】 前記皮膜中に低抵抗物質を含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 9】 前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする請求項8に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 10】 前記皮膜中に硬質微粒子を有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 11】 前記皮膜中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子が Si、Ti、Al のいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項 10 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 12】 前記皮膜の金属酸化物粒子の含有量が皮膜重量の 5%～70% の範囲であることを特徴とする請求項 11 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真法、静電記録法に用いられる二成分現像剤に用いられるキャリアに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いるプリント装置は急速にカラー化が進み、また、そのプリント速度の高速化が進んでいる。

従来から、二成分現像法は高速なプリントに適し、非磁性トナーの取り扱いが容易なため、フルカラー画像の形成装置にも広く利用されてきた。しかし、フルカラープリント装置は装置内に複数の現像装置を備える必要があり、モノクロ機に比べ、装置が大型化し、重量が大きくなるなどの欠点があった。特に二成分現像装置は、一成分現像装置に比べ、トナーとは別に現像剤の収納容積と、その攪拌機構を具備する必要がある、現像ユニットの小型化のためには、現像剤量の少量化が必須であった。

【0003】

現像剤中のキャリアは現像装置内でトナーとの摩擦、スリーブやブレードなどの摺擦部材、規制部材やスクリー、パドルなどの攪拌搬送部材により機械的な摩擦や衝撃を繰り返し受けている。現像剤を少量化することは、プリント枚数あたりのトナーとキャリアの摩擦機会の増加、キャリアが現像部を通過する頻度の増加を意味し、結果として現像ユニット内のキャリアの疲労が急速に進行する。

プリント速度の高速化も相まって、キャリアの耐久性、特にキャリア表層の皮

膜の高い耐磨耗性とトナーや他部材によるキャリア表面の汚染（スペント）を防ぎながら、長期間に渡って、速やかな帯電性を維持することが以前にもまして重要になってきている。

【0004】

最近のデジタル複写機やプリンタでは負極性に帯電した感光体を用いて、ネガポジ現像を行なう場合が多く、負極性に帯電したトナーを用いる場合が多い。トナーを負に帯電するために、キャリア皮膜中に窒素を含有する有機化合物を含有させる例が多く知られている。

たとえば、シリコン樹脂にアミノシランカップリング剤を混合して用いる例や、ある種の酸アミドを内添する例、メラミン、グアナミンなどのアミノ化合物やその誘導体を内添する方法、アミノ基を有するアクリル共重合体などを皮膜に用いる方法などである。

こうした窒素含有有機材料をコート材料として用いる例として、従来から、ポリアミドを用いる例が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

しかし、ナイロンに代表されるポリアミド樹脂は、一般にトナーに負帯電性を付与するには、好ましい材料であるが、その多くが溶媒溶解性に乏しいため、溶液を塗布するなど簡易な方法で層形成することが困難であったり、ポリアミド自体の耐磨耗性が充分でないなどの問題点もあった。

【0005】

そこで、ポリアミドを溶媒可溶化して用いる例として、アミド結合の水素原子をアルコキシ化、アルコシアルキル化して用いる例が開示され（例えば、特許文献2～6参照。）、そうしたポリアミドを主鎖に有するグラフトポリマーを用いる例が開示されている（例えば、特許文献7、8参照。）が、主成分にこうしたポリアミドを用いた皮膜は皮膜の耐磨耗性において充分とはいえなかった。

【0006】

また、N-メトキシメチル化ポリアミドを含有し、表面抵抗が $13\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが開示されており、ポリアミドを一部メトキシメチル化することによって、皮膜抵抗を低抵抗化することが示されている（例えば、特許文献9参照。）が、残留メトキシ基によるキャリアの低抵抗化はメトキシ基の高い水親和性

によりもたらされるものであり、帯電量の環境変動性、現像剤帯電量の保存低下が大きいなどの不具合があった。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開昭 4 9 - 1 1 5 5 4 9 号公報（第 1 頁左下欄第 3 行目～第 6 行目の特許請求の範囲、第 2 頁右上欄第 1 9 行目～左下欄第 1 6 行目）

【特許文献 2】

特開平 1 - 1 1 8 1 5 0 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～末行目の特許請求の範囲第 1 項）

【特許文献 3】

特開平 1 - 1 1 8 1 5 1 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～右上欄第 1 行目の特許請求の範囲第 1 項）

【特許文献 4】

特開平 4 - 1 8 8 1 6 0 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～第 7 行目の特許請求の範囲、第 3 頁右上欄第 6 行目～第 1 2 行目、第 3 頁右下欄第 4 行目～第 1 4 行目）

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 2 0 1 8 9 4 号公報（第 2 頁第 1 欄第 1 行目～第 4 5 行目の特許請求の範囲）

【特許文献 6】

特許第 3 0 4 4 3 9 0 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 9 行目の請求項 1、第 3 頁第 5 欄第 8 行目～第 1 3 行目、第 3 頁第 6 欄第 2 行目～第 8 行目、第 3 頁第 6 欄第 1 9 行目～第 3 4 行目）

【特許文献 7】

特許第 2 8 3 5 9 7 1 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 頁第 1 1 行目の特許請求の範囲、第 3 頁第 5 欄第 4 1 行目～第 4 頁第 7 欄第 2 2 行目）

【特許文献 8】

特許第 2 8 3 5 9 7 2 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 欄第 1 0 行目の特許請求の範囲、第 3 頁第 6 欄第 1 3 行目～第 4 3 行目）

【特許文献 9】

特許第 02932192 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 欄第 9 行目の特許請求の範囲、第 2 頁第 4 欄第 4 行目～第 3 頁第 6 欄第 7 行目、第 3 頁第 5 欄第 4 行目～第 6 欄第 3 行目）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記の課題を解決することにある。

すなわち、長期に渡り安定した帯電付与能力を有し、かつ、皮膜の耐摩耗性に優れ、トナー組成物のスペントによる帯電変動のないキャリアを提供することにある。また、帯電性の環境変動性、放置帯電量低下を抑制し、さまざまな使用環境においても画像濃度変動、地肌汚れ、トナーによる機内汚染などの不具合のないキャリアを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば下記の構成のキャリアをもって、上記の目的が達成される。

（１）「磁性を有する微粉体表面に皮膜を有する形態を有し、該皮膜が N-アルコキシアルキル化ポリアミドと、少なくともシラノール基およびまたはシラノール誘導体を有するシリコンを含む 1 種類以上の該 N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂の混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア」である。

これによりポリアミドの優れた正帯電性と、特に、シラノールを含有するシリコンとを用いることで皮膜強度とスペント性に優れたキャリアを得ることができる。

（２）「前記用いるポリアミドが、メトキシ化率 20%～70% の N-メトキシメチル化ポリアミドであることを特徴とする前記第（１）項に記載の静電潜像現像用キャリア」である。

（３）「前記皮膜が、触媒として沸点が 100℃ 以上である固体有機酸を含有することを特徴とする前記第（１）項又は第（２）項に記載の静電潜像現像用キャリア」である。

皮膜の架橋温度において有効に作用する酸触媒を用いることで反応を十分な架橋反応を行なうことができる。

(4) 「前記皮膜中にメチロールメラミンを有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア」である。

これにより、皮膜の帯電性を向上させ、かつさらに高い皮膜強度を得ることができる。

(5) 「前記皮膜中にメチロールベンゾグアナミンを有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア」である。

(6) 「フェノール樹脂による架橋成分を有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア」である。

ポリアミドの一部に架橋構造を設けることにより、さらに磨耗性に優れた皮膜が得られる。

(7) 「印加電界 50 V/mm における $\log R$ が 14 以上であり、250 V/mm における抵抗値が $\log R$ 16 以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア」である。

これにより、帯電性の環境変動、現像剤の放置帯電量低下を抑制することができる。

(8) 「前記皮膜中に低抵抗物質を含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア」である。

(9) 「前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする前記第(8)項に記載の静電潜像現像用キャリア」である。

これにより、任意な電気抵抗を得ることが可能となる。

(10) 「前記皮膜中に硬質微粒子を有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア」である。

皮膜の補強効果により、高い耐久性が得られる。

(11) 「前記皮膜中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子が Si、Ti、Al のいずれかの酸化物であることを特徴とする前記第(10)項に記載の静電潜像現像用キャリア」である。

(12) 「前記皮膜の金属酸化物粒子の含有量が皮膜重量の5%～70%の範囲であることを特徴とする前記第(11)項に記載の静電潜像現像用キャリア」である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について述べる。

本発明に用いられるポリアミドとしては、主鎖のアミド結合の水素原子をアルコキシアルキル化した、溶媒可溶化ポリアミドを用い、該ポリアミドの低級アルコール溶液と、該ポリアミドと反応性を有する樹脂を1種もしくは複数種および必要に応じて架橋を促進する触媒を混合溶解して調製したコート液を磁性を有するキャリア芯材に塗布、乾燥し、加熱硬化することによって皮膜を形成する。ここでいうポリアミドとは、一般的な、ジカルボン酸とジアミンから得られるものや、各種のラクタムの開環縮重合によりなるポリアミドなどである。

たとえば、ポリアミドのメトキシメチル化の方法としては、蟻酸のようなポリアミドを溶解し、酸性雰囲気中、メタノールなどの低級アルコールの存在下で、ホルマリンと反応させることにより行なう。

こうして得られたメトキシメチル化ポリアミドは、その反応比に応じてメタノールなど低級アルコールに対する溶解性が向上するため、キャリア表面に皮膜形成することが容易になる。また、該ポリアミドは未架橋の状態ではゴム弾性を示し、適当な酸触媒の存在下で加熱することにより、自己のメトキシ基と主鎖のアミド結合の活性水素との間で縮合することにより、架橋し硬度が増す。これをシラノール縮合性シリコーンと混合して、キャリア皮膜として塗布し、同じく酸触媒の存在下で加熱することにより、シリコーンとポリアミド間の相互の架橋構造を有する皮膜が形成される。

【0011】

本発明ではさらに、この皮膜中に金属酸化物粒子を混合せしめることにより、その皮膜強度をいっそう強靱なものとする。皮膜中への金属酸化物粒子の導入は、たとえば、次のように行なう。

可溶化ポリアミドをメタノール中に、必要に応じて加熱しながら溶解する。

溶解した溶液に、金属酸化物粒子を混合し、ホモジナイザーのような分散装置を用いて均一に分散する。

該分散溶液を別途用意したシラノール縮合性シリコーンの非水溶媒溶液と混合、同様にホモジナイザーで攪拌し、適宜帯電調整剤、抵抗調整剤を混合し、キャリア芯材に塗布する。

【0012】

ここで本発明に用いられるポリアミドの例を示すと、例えばジアミンとしては、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタジアミン、1, 2-プロパレンジアミンなどの直鎖アルキルジアミン、分岐型アルキルジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、トルエン-2, 5-ジアミン、N-フェニル-p-フェニルジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミンなどの芳香族ジアミン、カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン酸、マロン酸などの多価脂肪酸、芳香族ジカルボン酸、各種のアミノ酸などの縮重合体、これら複数種のモノマーからなる共重合体、また、各種のカプロラクタムの開環縮重合やアミノウンデカン酸などのアミノ酸の自己縮重合体、それら相互の共重合体などである。

【0013】

ポリアミドの可溶化のためのアルキルアルコキシ化処理は、アミド結合の活性水素の置換率にして20～70mol%程度がよい。これより少ない場合には、アルコール可溶性が乏しく、皮膜形成時に析出したり、皮膜形成後に偏析するなどの不具合がある。70%より多いと、皮膜密度が低下し、磨耗性が悪化する。金属酸化物粒子を添加した場合においても同様である。

【0014】

皮膜の十分な硬化を行なうために、酸性下で加温することが好ましいが、用いる酸触媒としては有機物の固体酸をコート剤溶液に含有させることが好ましい。触媒の沸点が100℃以下では、皮膜乾燥時に触媒の蒸発を伴い、架橋形成のための追加熱によって皮膜の硬化が充分に行なうことができない。中でも二塩基酸

以上の多価カルボン酸化合物は好ましく用いられる。

酸触媒の例としては、乳酸、ラウリン酸、クロトン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、マロン酸、マレイン酸、イタコン酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ベンジルスルホン酸、トルエンスルホン酸などの代表的な有機酸、塩酸、硫酸、硝酸、次亜リン酸等の無機酸などを単独、もしくは、混合して用いることができるが、先の架橋反応を適切に進めるためには、少なくとも 1 種類の酸触媒が 100℃以上の沸点を持つものを選択すればよい。

【0015】

ここでいう反応可能な樹脂とは、ポリアミド中に有するメトキシ基との縮合反応性を有するアルコール、アルキロール、カルボン酸や、活性水素を有するアミノ基などを有する樹脂をいう。代表的には熱硬化性を示す樹脂が用いられる。中でも、シリコン樹脂はその皮膜強度とともに、得られる皮膜の表面エネルギーが低いことから、キャリアにトナーが付着、汚染する、いわゆるスペント性の抑制効果もあり、好ましく用いられる。用いるシリコンとしては、シラノール基を有するシリコン樹脂が用いられる。加熱によるシラノール基とポリアミドのメトキシ基間の架橋とともに、ポリアミドの触媒として用いる有機酸とのエステルが生成し、残留の酸触媒による帯電性の負極性化が抑制される。皮膜の帯電量制御、および皮膜強度の向上の目的で、他の架橋型樹脂を混合させることも可能である。なかでもヘキサメチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミンに代表される、各種のアルキロールメラミン、およびそのアルキルエーテルなどの誘導体は、皮膜強度と高い帯電量とを同時に得られるため、好ましく用いられる。皮膜強度の向上の目的で、微量のフェノール樹脂を含有させることも好ましい。フェノール樹脂の含有量は好ましくは、最表層を形成する樹脂中の 2% 以上 10% 以下であり、好ましくは 4%～8% である。2% 以下では皮膜強度の向上効果が得られず、10% を超える場合、フェノールの負帯電性により、経時的な帯電性の低下が見られる。

【0016】

本発明に用いるアルコキシアルキル化ポリアミドは、非架橋状態ではその電気

抵抗が低いため、画像形成時に地肌汚れや現像剤の帯電量の放置低下、温湿度による帯電量の変動などの不具合があるため、シリコン樹脂との架橋構造を形成するための加熱工程により、残留するメトキシ成分を十分に分解する必要がある。こうして得られるキャリアの電気抵抗は 50 V/mm における $\log R$ が14以上17以下であり、 250 V/mm における抵抗値が $\log R$ が8以上16以下が好ましい範囲である。 50 V/mm における電気抵抗値が14より小さいと放置時の帯電量低下が大きく、また、温湿度による帯電量の変動が大きい。また、 250 V/mm における抵抗値が $\log R$ 16より大きいと、連続印刷時にキャリアのチャージアップによる画像濃度の低下が生じ好ましくない。

【0017】

キャリアの電気抵抗を適正にするために、キャリア皮膜中に導電性物質を含有させることが可能である。ここでいう導電性物質とは、公知の導電性材料を用いることができる。導電性物質の例としてはたとえば、導電性 ZnO 、 Al 等の金属粉、各種の方法で作られた SnO_2 及び種々の元素をドーピングした SnO_2 、ホウ化物、例えば TlB_2 、 ZnB_2 、 MoB_2 、炭化ケイ素及び導電性高分子（ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリ（パラフェニレンスルフィド）、ポリピロール）などがあるが、最も好ましくは導電性のカーボンブラックである。なかでも、カーボンブラックは広範囲に抵抗値を得られるために好ましく用いられる。

【0018】

また、先に記述したように、皮膜の補強の目的で皮膜中に他の硬質な微粒成分を含有させることができる。なかでも金属酸化物、無機酸化物粒子は均一な粒子径で、かつ皮膜の成分であるポリアミドと高い親和性が得られ、著しい皮膜の補強効果を示すため、好ましく用いられる。

こうした微粒子としては、従来公知の材料を単独、もしくは、混合して用いることが可能であり、代表的にはシリカ、酸化チタン、アルミナなどがある。

皮膜中に含有させる硬質微粒子の含有量として5%～70%が好ましく、より好ましくは2～40%の範囲である。含有量は用いる微粒子の粒子径、比表面積によって、適切に選ばれるが、5%未満では皮膜の耐磨耗効果が発現しにくく、

70%を超えると、微粒子の脱離が生じやすくなる。

【0019】

本発明に使用される磁性粉末としては、マグネタイト、マグヘマタイトなどの磁性酸化鉄粒子粉末、鉄以外の金属（Mn、Ni、Zn、Mg、Cu等）を一種または二種以上含有するスピネルフェライト粒子粉末、バリウムフェライト等のマグネトプランバイト型フェライト粒子粉末、表面に酸化層を有する鉄およびその合金の微粒子粉末等を用いることができる。また、ヘマタイト、ゲータイト、ウスタイトなどの非磁性酸化鉄粒子粉末を用いることもでき、場合によっては前記磁性酸化鉄粒子と混合して用いることもできる。

好ましくはマグネタイト、マグヘマタイト等の磁性酸化鉄粒子粉末または、ヘマタイト、ゲータイトなどの非磁性酸化鉄粒子粉末である。その粒子形状は、粒状、球状、針状のいずれであっても良い。前記粒子の粒子径は、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、トナー中に数%～70重量%含有させて、磁性トナーを得ることができる。

【0020】

本発明に使用されるトナーとしては、バインダー樹脂としての熱可塑性樹脂を主成分とし、着色剤、微粒子、そして帯電制御剤、離型剤等を含むものである。また、一般公知の粉碎法、重合法等の各種のトナー製法により作製されたトナーを用いることができる。

【0021】

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-o-クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体、

スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。

【0022】

ポリエステル樹脂としては、アルコールと酸との重縮合反応によって得られ、例えばアルコールとしては、ポリエチレングリコール、ジエチルグリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオールなどのジオール類、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価のアルコール単量体、その他の2価のアルコール単量体、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラオール、1, 4-サルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の3価以上の高級アルコール単量体を挙げることができる。また、ポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えばパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸からの二量体、1, 2, 4-ベ

ンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボン酸-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸エンボール三量体、これらの酸の無水物等の3価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることができる。

【0023】

さらにエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの重縮合物等があり、例えば、エポミックR362、R364、R365、R366、R367、R369（以上、三井石油化学工業社製）、エポトートYD-011、YD-014、YD-904、YD-017（以上、東都化成社製）、エポコート1002、1004、1007（以上、シェル化学社製）等の市販のものがある。

【0024】

着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、ハンザイエローG、ローダミン6Gレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染顔料など、従来公知の染顔料を単独あるいは混合して使用し得る。

【0025】

また、トナーは、通常使用されるトナーと同様に摩擦帯電性を制御する目的で含有せしめる薬剤を含有していても何ら不都合はない。そうした、いわゆる極性制御剤としては、例えばモノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のCo、Cr、Fe、Zn等の金属錯体等を単独または混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。カラートナーに使用される極性制御剤は無色であることが必要であり、極性を有するポリマー型の極性制御性物質は好ましく用いられる。

【0026】

本発明に使用されるトナーには流動性改質剤を添加することができる。流動性改質剤の例としては、有機樹脂微粒子、金属石鹸など、ポリテトラフルオロエチレン系フッ素樹脂、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤、或いは酸価セリウム、炭化ケイ素などの研磨剤、一般に流動性改質の目的に用いられる公知の金属酸化物、代表的には酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの酸化金属微粒子、およびその表面を疎水化した粒子などである。これらのいずれの微粉末もその表面を疎水化することは流動性の面で優れた効果をもたらす。表面を疎水化処理するためには、例えば、シランカップリング剤やシリル化剤として一般に知られる珪素化合物を粒子表面と接触、反応させることができる。

【0027】

疎水化剤としては例えばクロロシラン類としては代表的にトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、プロピルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、トリプロピルクロロシランなどアルキルクロロシラン、フェニルクロロシランなど。そのフッ素置換体としてフルオロアルキルクロロシラン、パーフルオロアルキルクロロシランの類。シリルアミン類としては、代表的にヘキサメチルジシラザン、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシランなど。シリルアミド類としては、代表的にN，O-ビストリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルアセトアミド、ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミドなど。また、アルコキシシラン類として、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルアルコキシシラン、エチルジアルコキシシラン、ジエチルアルコキシシラン、トリエチルアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン、トリプロピルアルコキシシランなど、アルキルクロロシランや、フェニル基を有するフェニルアルコキシシランなど。また、そのフッ素置換体としてフルオロアルキルアルコキシシランの類、パーフルオロアルキルアルコキシシランの類、シリコンオイルとして、ジメチルシリコンオイル、およびその誘導体、フッ素置換体、ジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサンなどシロキサンの類など、一般公知の疎水化剤として用いられ化合物が使用で

きる。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はここに例示される実施例に限定されるものではない。

＜製造例＞

製造例 1

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T）10部、シラノール含有メチルシリコン樹脂（SiOH含有量1重量%、MW15000）の固形分濃度20wt%トルエン溶液を固形分量10部相当とを混合、溶解し、さらに酢酸を用いてpH4とし、50℃にて3時間還流した。この溶液の固形分量に対してカーボンブラック（BP2000）5部を加え、さらに、メタノール80部、アセトン80部、トルエン80部にて希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。この液体の固形分に対して5部のクエン酸を溶解し、流動床乾燥装置にてフェライト芯材に対して塗布し、ナイロン-シリコン樹脂混合皮膜を設けた。得られた粉体は、210℃にて2時間加熱乾燥し、皮膜厚さ0.6μmのキャリアAを得た。

上記キャリア抵抗率は、次の方法により、測定することができる。

図1に示すように、電極間距離2mm、表面積2×4cmの一对の平行平板電極（12a）、（12b）を収容したフッ素樹脂製容器からなるセル（11）にキャリア（13）を充填し、両極間に100Vの直流電圧を印加し、ハイレジスタンスメーター4329A（横川ヒューレットパカード株式会社製）にて直流抵抗を測定し、電気抵抗率 $\log R \cdot \Omega \text{ cm}$ を算出する。印加電圧は100Vおよび500Vにおける抵抗率を測定した。

このキャリアの電気抵抗は $\log R 14.2 \Omega \text{ cm}$ （50V/mm）、13.4 $\Omega \text{ cm}$ （250V/mm）であった。

【0029】

製造例 2

製造例1において、用いるシリコン樹脂をSiOH含有量6重量%、分子量

MW5000のメチルフェニルシリコン樹脂とする以外はすべて同様にして皮膜厚さ $0.6\mu\text{m}$ のキャリアBを得た。このキャリアの電気抵抗は $\text{Log R } 14.1\Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.2\Omega\text{cm}$ (250V/mm)であった。

【0030】

製造例3

製造例2において、メトキシメチル化ポリアミド固形分7部、シラノール型メチルフェニルシリコン樹脂の固形分13部とする以外は全て同様にして皮膜厚さ $0.6\mu\text{m}$ のキャリアCを得た。このキャリアの電気抵抗は $\text{Log R } 15.4\Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $14.8\Omega\text{cm}$ (250V/mm)であった。

【0031】

製造例4

製造例2において、メトキシメチル化ポリアミド固形分13部、シラノール型メチルフェニルシリコン樹脂の固形分7部とする以外は全て同様にして皮膜厚さ $0.6\mu\text{m}$ のキャリアDを得た。このキャリアの電気抵抗は $\text{Log R } 14.0\Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.1\Omega\text{cm}$ (250V/mm)であった。

【0032】

製造例5

製造例2において、さらにヘキサブトキシメチル化メラミン、トルエン、ブタノール混合溶液の固形分量2部相当を添加し、同様に皮膜を形成して皮膜厚さ $0.6\mu\text{m}$ のキャリア粒子Eを得た。このキャリアの電気抵抗は $\text{Log R } 14.9\Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.2\Omega\text{cm}$ (250V/mm)であった。

【0033】

製造例6

製造例2において、さらにテトラブトキシメチル化ベンゾグアナミンのトルエン、ブタノール混合溶液の固形分量2部相当を添加し、同様に皮膜を形成して皮膜厚さ $0.6\mu\text{m}$ のキャリア粒子Fを得た。このキャリアの電気抵抗は $\text{Log R } 15.1\Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.8\Omega\text{cm}$ (250V/mm)であった。

。

【0034】

製造例 7

製造例 4 において、クエン酸に代えてアジピン酸を用いる以外はすべて同様にしてキャリア G を得た。このキャリアの電気抵抗は $\log R 14.4 \Omega \text{cm}$ (50V/mm)、 $14.0 \Omega \text{cm}$ (250V/mm) であった。

【0035】

製造例 8

製造例 5 において、コート液に疎水性シリカ R 972 の 2 部を添加し、ホモジナイザーで 20 分間分散して得られたコート液を用いて、皮膜を形成する以外はすべて同様にしてキャリア H を得た。このキャリアの電気抵抗は $\log R 14.7 \Omega \text{cm}$ (50V/mm)、 $14.4 \Omega \text{cm}$ (250V/mm) であった。

【0036】

製造例 9

製造例 6 において、コート液にさらに粒子径 0.3 ミクロンのアルミナ微粒子 1 部を添加し、これをホモジナイザーで同様に分散して得られたコート液を用い、皮膜を形成する以外はすべて同様にしてキャリア I を得た。このキャリアの電気抵抗は $\log R 15.2 \Omega \text{cm}$ (50V/mm)、 $13.5 \Omega \text{cm}$ (250V/mm) であった。

【0037】

製造例 10

製造例 1 において、シリコーン樹脂を用いない以外はすべて同様にしてキャリア J を得た。このキャリアの電気抵抗は $\log R 113.7 \Omega \text{cm}$ (50V/mm)、 $12.6 \Omega \text{cm}$ (250V/mm) であった。

【0038】

製造例 11

製造例 1 において、 200°C での追加熱をせずに、キャリア粒子を得た。このキャリア K の電気抵抗は $\log R 10.1 \Omega \text{cm}$ (50V/mm)、 $8.2 \Omega \text{cm}$ (250V/mm) であった。

【0039】

製造例 12

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T）10部、レゾール型フェノール樹脂（住友ベークライト、PR51283）の固形分2部をメタノール80部に溶解し、さらに酢酸を用いてpH4とし、50℃にて3時間還流した。この溶液の固形分量に対してカーボンプラック（BP2000）5部、疎水性シリカ微粒子（R9725部、日本アエロジル社）を加え、さらに、メタノール80部、アセトン80部で希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。以下、製造例1と同様にしてキャリアLを得た。このキャリアの電気抵抗は $\log R 13.7 \Omega \text{ cm}$ （50V/mm）、 $12.9 \Omega \text{ cm}$ （250V/mm）であった。

【0040】

実施例1

製造例1で作成したキャリアA93部とIPSIO Color8000用黒トナー7部を混合し、現像剤とし、これをIPSIO Color8000に装填して、画像面積率12%、文字画像チャートを用いて10万枚の連続プリント試験を行なった。

【0041】

試験開始時、および、連続プリント終了時の現像剤を少量抜き出し、この現像剤中のキャリアの帯電量を測定した。また、10万枚プリント終了時の画像の地肌汚れ、現像剤の帯電量を同様に評価した。

現像剤の帯電量は、現像装置のスリーブ上から少量の現像剤を採取し、公知のブローオフ法に基づいて行なった。

キャリアの膜厚の測定は、キャリアを破碎し、走査型電子顕微鏡で観察して求めた。

地肌汚れの評価は目視評価で4段階の評価とした。

皮膜均一性は、SEM観察像から目視評価し、4段階で評価した。

スペント量は、現像剤から分離したキャリア1gをMEK、トルエンの1:1混合溶液10gに溶解し、その上澄み液を分光光度計にて320nm～700nmの吸光度を測定し、その平均の吸光度を評価した。

評価結果を表1に示す。表中記載の記号は◎：大変良好、○：良好、△：若干

不良、×：不良（×は許容不可のレベル）とした。

【0042】

実施例2～9、比較例1～3

実施例1においてキャリアAに換えてキャリアB～Lをそれぞれ用いて（表1参照）、同様に現像剤とし、画像評価を行なった。結果を同様に表1に示す。

【0043】

【表1】

	使用 キャリア	初期現像 剤帯電量 [- $\mu\text{C/g}$]	初期 地肌汚れ [-]	連続プリ ント後 現像剤 帯電量 [- $\mu\text{C/g}$]	連続プリ ント後地 肌汚れ [-]	40℃ 90%Rh下 帯電量 [- $\mu\text{C/g}$]	皮膜磨 耗率 [%]	1週間 放置後 現像剤 帯電量 [- $\mu\text{C/g}$]	スベント量 [%]
実施例1	キャリアA	26.1	◎	18.9	○	17.4	22%	16.2	82.1
実施例2	キャリアB	24.5	◎	19.0	○	12.4	16%	15.2	79.4
実施例3	キャリアC	19.1	○	16.4	○	15.2	17%	14.3	84.2
実施例4	キャリアD	28.2	◎	22.4	○	19.5	18%	16.7	83.4
実施例5	キャリアE	32.4	◎	29.1	○	24.2	11%	21.68	85.2
実施例6	キャリアF	30.6	◎	27.1	○	21.1	11%	17.91	84.4
実施例7	キャリアG	27.4	○	26.2	○	24.3	10%	20.96	83.6
実施例8	キャリアH	29.1	○	31.1	◎	25.1	4%	24.88	82.1
実施例9	キャリアI	28.2	◎	29.2	◎	24.6	2%	23.36	87.4
比較例1	キャリアJ	21.8	○	11.6	×	2.4	74%	3.4	65.2
比較例2	キャリアK	22.7	△	8.1	×	+1.2	81%	1.2	49.5
比較例3	キャリアL	16.1	○	11.7	×	8.7	12%	9.36	70.3

【0044】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明によると皮膜のアルコキシアルキル化ポリアミドおよびそれと相互に反応性を有する樹脂を用いた皮膜を設けたキャリアによって、皮膜の帯電性、磨耗性に優れたキャリアが提供される。さらに、用いる樹脂をシラノールを有するシリコン樹脂とし、コート後の加温工程で触媒を作用させることにより、帯電の耐久性、使用環境による変化を低減することが可能となり、信頼性に優れたキャリアを提供できるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

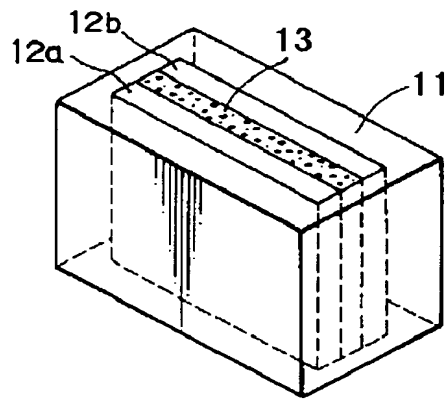
キャリア抵抗率の測定手段を説明する図である。

【符号の説明】

- 1 1 セル
- 1 2 a 平行平板電極
- 1 2 b 平行平板電極
- 1 3 キャリア

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に渡り安定した帯電付与能力を有し、かつ、皮膜の耐摩耗性に優れ、トナー組成物のスペントによる帯電変動のないキャリアを提供すること。また、帯電性の環境変動性、放置耐電量低下を抑制し、さまざまな使用環境においても画像濃度変動、地肌汚れ、トナーによる機内汚染などの不具合のないキャリアを提供すること。

【解決手段】 磁性を有する微粉体表面に皮膜を有する形態を有し、該皮膜がN-アルコキシアルキル化ポリアミドと、少なくともシラノール基およびまたはシラノール誘導体を有するシリコーンを含む1種類以上の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂の混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 5 4 9 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 氏 名 株式会社リコー

2. 変更年月日 2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 氏 名 株式会社リコー